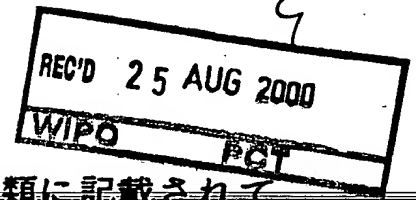


PCT/JP00/05396

11.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第262502号

09/807211

出 願 人

Applicant(s):

日清紡績株式会社
伊藤忠商事株式会社

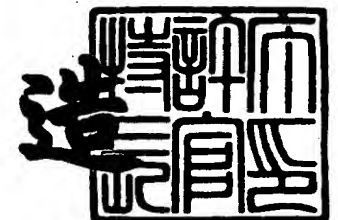
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3055843

【書類名】 特許願

【整理番号】 990-703

【提出日】 平成11年 8月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 電極構造体、電気部品及び製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都足立区西新井栄町 1 - 1 8 - 1 日清紡績株式会社
社 東京研究センター内

【氏名】 佐藤 貴哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区紀尾井町 4 - 1 3 伊藤忠テクノセール
株式会社内

【氏名】 清水 達夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000147

【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082418

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 朔生

【代理人】

【識別番号】 100099450

【弁理士】

【氏名又は名称】 河西 祐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033569

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711290

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極構造体、電気部品及び製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質を集電材に付着したことを特徴とする電極構造体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質に粉状導電物質を混合して集電材に付着したことを特徴とする電極構造体。

【請求項 3】

イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質を付着した集電材からなる正電極構造体と負電極構造体と、

正電極構造体と負電極構造体の間に配置されたイオン導電性物質とを備えた 2 次電池。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の 2 次電池において、

イオン導電性物質は、イオン導電性ポリマーであることを特徴とする 2 次電池。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の 2 次電池において、

イオン導電性物質は、電解液であり、

電解液中にセパレータを配置することを特徴とする 2 次電池。

【請求項 6】

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体の製造方法において、少なくともイオン導電性ポリマー或いはイオン導電性ポリマー原料、と粉状電極活物質との混合物を押圧摺動して、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布して形成することを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の電極構造体の製造方法において、
混合物と溶媒とを押圧撚動して、ペースト状にすることを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項 8】

イオンが電極間を移動する 2 次電池の製造方法において、
少なくともイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質とを押圧撚動して、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布した正電極構造体と負電極構造体の間にイオン導電性物質を配置することを特徴とする 2 次電池の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の 2 次電池の製造方法において、
イオン導電性物質は、イオン導電性ポリマーとすることを特徴とする 2 次電池の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の 2 次電池の製造方法において、
イオン導電性物質は、電解液とし、
電解液中にセパレータを配置することを特徴とする 2 次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、イオン導電性のポリマーを使用した電極構造体、及び 1 次及び 2 次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、リチウムイオン電池において、正電極 h は、図 11 のように、 LiCoO_2 の粉状電極活物質 a、粉状導電性カーボン b、バインダーポリマー c と溶媒 d の混合物 e をミキシングし、スラリー化して集電材 f に塗布して、合剤膜 g を形成して作製している。なお、図 11 の合剤膜 g は、集電材 f 上の混合物 e の一

部拡大図である。

【0003】

また、負電極 i は、図 12 のように、粉状グラファイトの粉状電極活物質 a、
バインダーポリマー c と溶媒 d の混合物 e をミキシングし、スラリー化して集電材 f に塗布して、乾燥して、合剤膜 g を形成して作製している。

【0004】

リチウム 2 次電池自体は、図 13 のように、正電極 h と負電極 i の間に液体の電解液 j を入れ、電解液 j の中にセパレーター k を配置する。

【0005】

リチウム 2 次電池は、一般に、電極活物質 a やバインダー c などと有機溶剤に分散させた塗料を金属箔などからなる集電材 f に塗布し、乾燥して、合剤膜 g を形成して成るシート状電極を、セパレーター k と共に渦巻状に巻回して渦巻状電極体を作製し、その渦巻状電極体を電池ケース内に挿入し、有機溶媒系の電解液 j を注入し、封口して作製する。この電池は、単位容量当たりのエネルギー密度や単位重量当たりのエネルギー密度が高い特徴を有している。

【0006】

しかしながら、上記合剤膜 g 中に含有されている電極活物質 a は、充放電時、合剤膜 g 中の空隙に浸透した電解液 j を通してリチウムイオンのドーブ・アンド・ドーブを行うので、電極活物質 a の粒子をバインダーポリマー c が被覆してしまうと、リチウムイオンの電極活物質 a への透過が阻害され、電池特性が低下する。

【0007】

即ち、一般的に用いられているバインダーポリマー c がイオン導電性を有しないためである。このようなバインダーポリマー c としては、ポリフッ化ビニリデンの他、ポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂、その他には、スチレンブタジエンゴムのラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムのラテックスなどが挙げられる。

【0008】

また、バインダーポリマー c で覆われた電極活物質粒子 a の表面に微細な隙間が存在していても、その中に十分な量の電解液 j が侵入できないため、リチウム

イオンの透過が阻害されて電池特性が低下する。

【0009】

そこで、添加するバインダーポリマー c の量を少なくして、電極活物質 a の粒子表面の隙間を増やそうとすると、合剤膜 g の強度が低下して、電池の充放電を繰り返すうちに、電極活物質 a や電子伝導助剤などと集電材 f との間の密着性が次第に低下して、今度は電子伝導性の低下によって電池特性が低下する。

【0010】

その解決手段として、特開平 10-106540 号にバインダーポリマー c を網目状に形成する方法が開示されている。電極活物質 a をバインダーポリマー c で網目状に付着したとしても、用いたバインダーポリマー c は、イオン導電性のないポリマーであるから、バインダーポリマー c の中をイオンは透過、移動できない。従って、この場合も、従来の電極と同様に、リチウムイオンの電極活物質 a への透過を阻害している。その結果、電池の特性が低下する。

【0011】

また、本発明者は、USP 5,641,590 (特開平 9-50824 号公報) において、従来のイオン導電性のないバインダーポリマー c の代わりに、イオン導電性ポリマーを電極中に添加して、電極を作製する方法を開示している。しかし、この場合、イオン導電性ポリマー自体の接着力が弱い点と、合剤膜 g を作製する場合に、ただ単に電極活物質 a に添加しているのみであるため、十分な性能の電池を作製するに至っていない。

【0012】

また、電池は、各種の電気製品に使用され、火災などの安全基準が厳しく求められ、リチウムイオン電池の場合、 LiCoO_2 を高温に加熱すると酸素を発生するため、ショートなどで大電流が流れると、爆発や発火する恐れがあり、安全性が強く求められている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

<イ>本発明は、効率の良い電極を提供することにある。

<ロ>また、本発明は、安全性の高い電極を提供することにある。

<ハ>また、本発明は、安全性の高い2次電池を提供することにある。

<ニ>また、本発明は、電解液を使用しない2次電池を提供することにある。

【0014】

【問題を解決するための手段】

本発明は、イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質を集電材に付着したことを特徴とする電極構造体、又は、

イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質を付着した集電材からなる正電極構造体と負電極構造体と、正電極構造体と負電極構造体の間に配置されたイオン導電性物質とを備えた2次電池、又は、

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体の製造方法において、少なくともイオン導電性ポリマー或いはイオン導電性ポリマー原料、と粉状電極活物質との混合物を押圧摺動して、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布して形成することを特徴とする電極構造体の製造方法、又は、

イオンが電極間を移動する2次電池の製造方法において、少なくともイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質とを押圧摺動して、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布した正電極構造体と負電極構造体の間にイオン導電性物質を配置することを特徴とする2次電池の製造方法にある。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

【0016】

<イ>電気部品

イオンが電極間を移動する電気部品は、電極となる電極構造体間にイオン導電性物質を配置し、イオン導電性物質内にイオンが移動して電極間に電気が流れるものであり、例えば、一次電池、2次電池、コンデンサなどがある。

【0017】

<ロ>電極構造体

電極構造体は、この電気部品の電極に使用するものであり、イオンとの間で電

気の受け渡しができるものである。そのため、電極構造体は、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質を集電材に付着した構造を有している。

【0018】

図1では、粉状電極活物質11が LiCoO_2 のように結合粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着し、集電材13に付着して得られる電極構造体1の作製過程を示しており、又、図2では、粉状電極活物質11がグラファイトやハードカーボンなどのよう形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着し、集電材13に付着して得られる電極構造体1の作製過程を示している。

【0019】

図1では、粉状電極活物質11の電気伝導性が低い場合を示しており、粉状導電物質14を混合することにより粉状電極活物質11と集電材13間で電気伝導性を高め、集電効率を良くしている。なお、粉状導電物質14は、イオン導電性ポリマーで被着されていても、されていなくても良い。

【0020】

被着するとは、イオン導電性ポリマー12と粉状電極活物質11全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態であり、イオン導電性ポリマー12が粉状電極活物質11の表面に被着して、イオン導電性ポリマー12で覆うことである。粉状電極活物質11は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー12で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。

【0021】

被着したイオン導電性ポリマー12の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。

【0022】

なお、粉状電極活物質11や粉状導電物質14などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

【0023】

<ハ>粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料や π 共役導電性高分子材料な

どが使用できる。

【0024】

例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な2次電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

【0025】

上記カルコゲン化合物としては、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。）で表せるリチウム複合酸化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

【0026】

また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

【0027】

また、 π 共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ-p（パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

【0028】

特に、非水電解液1次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大き

な電池容量を得ることができる。

【0029】

また、非水電解液2次電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

【0030】

＜ニ＞粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンブラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉末の混合品も用いられる。

【0031】

＜ホ＞イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を0.1M（モル／1）以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1M以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で 10^{-8} S（ジーメンズ）／cmの電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を0.8M～1.5Mの濃度と溶解し、室温で 10^{-3} S／cm～ 10^{-5} S／cmの電気伝導性を示すものである。

【0032】

リチウム塩とは、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

【0033】

イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋など

によりイオン導電性ポリマーとなるものである。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

【0034】

<ヘ>集電材

集電材は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。

【0035】

板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用され、片面又は両面に粉状電極活物質が付着される。

【0036】

<ト>2次電池

2次電池は、2種類の電極構造体1の間にイオン導電性物質を配置したものである。2次電池は、例えば図3(A)のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、電解液14などの液体を入れ、その間にセパレータ15を配置して形成される。又は、図3(B)のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、イオン導電性ポリマー16などの固体状の電解物質を配置して形成される。

【0037】

以下、電極構造体の製造方法を説明する。

【0038】**<イ>電極構造体の製造方法**

電極構造体の製造方法は、粉状電極活物質11の表面に極めて薄い厚みのイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を被着させる。次に、溶媒を添加して液状化しペースト状にして、集電材に塗布乾燥し、溶媒を蒸発させる。又は、初めから溶媒を添加してイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料の被着と共にペースト状にしてもよい。

【0039】

この際、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を微量にして、

粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の間隙を小さくするようにする。

【0040】

イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を粉状電極活物質に被着するには、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料と粉状電極活物質とを相互に押圧摺動して、押圧摺動物を得る。

【0041】**<ロ>押圧摺動**

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー12又はイオン導電性ポリマー12の原料と粉状物質11の混合物10を相互に押しつけながら摺動する（ずらせる）動作である。混合物に外力を与え、混合物を相互に密着させ、粒子が回動し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

【0042】**<ハ>押圧摺動混練装置**

押圧摺動混練装置は、例えば図4に示す。イオン導電性ポリマー12又はその原料と粉状物質11の混合物10、又はその混合物と溶媒などを入れた混合物10を容器21に入れ、主ブレード22を回転する。容器21の底211と主ブレード22の底面とは間隙を有し、主ブレード22を回転することにより、混合物10の一部は、容器の底211と主ブレード22の間に入り、押圧摺動され、練り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー12又はその原料を粉状物質11に被着させる。

【0043】

押圧摺動混練装置2は、ディスパブレード23を容器21内に備え、ディスパブレード23を高速回転して、押圧摺動された混合物10を分散する。

【0044】**<ニ>容器**

容器21は、混合物10を押圧摺動して、攪拌するための混合物10を入れるものである。容器21の底面は、一部が低い低部2111を有し、低部2111から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に

従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底 211 を形成し、その低部 2111 の角度は、例えば 120 度とする。容器の底 211 は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUS を用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。なお、底面にこのような低部 2111 を複数個形成しても良い。

【0045】

<ホ>主ブレード

主ブレード 22 は、容器 21 の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレード 22 は、例えば図 4 (B) のように、容器 21 の低部 2111 に対応した位置に軸が取り付けられ、低部 2111 から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード 22 の刃の本数は、図 4 (B) のように、中央部から 2 枚取り付けられたものでも、それより多く、10 枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

【0046】

主ブレードの主軸 221 を駆動する主モータ 222 の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば 120 RPM 以下とする。

【0047】

容器 21 の底面と主ブレード 22 の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば 15 mm 以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置 2 の容量や主ブレードの形状などに依存する。

【0048】

主ブレード 22 の進行方向（押圧摺動方向）の面は、容器 21 の底面に対する押圧角 θ が鋭角を成すように形成される。例えば図 4 (C) のように、主ブレード 22 の断面が逆台形の場合、押圧角は 3 度～70 度とする。また、主ブレード 22 の断面は、図 4 (D) のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、SUS を用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。

【0049】

主ブレード 22 の進行方向（押圧摺動方向）と反対の方向の面は、底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸 221 を逆回転すると、

混合物 10 を主軸 221 の周りに集めることができる。

【0050】

なお、底面に複数の低部 2111 が有れば、主ブレード 22 の中心部もその個数に対応した低部の位置に配置される。

【0051】

<ヘ> ディスパーブレード

ディスパーブレード 23 は、主ブレード 22 で押圧摺動された混合物 10 を分散するものである。ディスパーブレード 23 は、混合物 10 を分散できる位置に配置され、1000～4000 回/分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質 11 の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー 12 やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。

【0052】

<ト> 押圧摺動混練装置の動作説明

図 5 及び図 6 の押圧摺動混練装置を用いて説明する。なお、押圧摺動混練装置は、支持台 24 に支持され、ハンドル 241 で容器 21 を昇降でき、制御盤 25 で制御される。

【0053】

まず、粉状物質 11（添加剤を含む）は、計量後、粉状物質投入口 34 から投入される。この際、自動化されたシステムにおいては、粉状物質投入口 34 の上方に計量用ホッパ等を設けてストレージと計量を行って投入指令で粉状物質投入口のパルプ 341 を自動開放する。同時に粉の投入による容器内圧上昇による計量誤差解消のため、呼吸用フィルター 322 付きの排気口 32 だけ開けて空気のみ排気する。

【0054】

次にイオン導電性ポリマー又はその原料の投入口 33 のパルプ 331 を開いて、粉状物質と同様に手計量又は自動計量して容器 21 に投入し、粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料の投入を終了後、投入パルプ 331、341 を閉じる。この時、既に粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料のウェットを促進する為に容器のジャケット 213 に 30℃ 温水を循環し容器を粉状物質投入

前から昇温しておく、ウェッティングの効率が良くなる。但し、浸透補助溶媒を使用する時は常温処理をする。

【0055】

次に、主モータ222を10RPM程度で低速回転させ、容器21の底面と主ブレード22の間でイオン導電性ポリマー又はその原料と、粉状物質などの混合物10は押圧摺動され、粉状物質に対し次第にイオン導電性ポリマー又はその原料が浸透し始める。この時、混合物10は押圧摺動されたものが主ブレード22の先端の容器に沿って上昇し、容器中央部の上方から混合物10が下降して来て、容器内で旋回循環運動が全周にわたって行われる。この繰り返しは規則的に行われて、全体が均一に押圧摺動される。この繰り返しを約1時間続けた後に、主軸2-2-1の回転速度を60RPMに自動又は手動で上昇させ、混合物10のウェッティングがほぼ表面積の半分程度に達した頃、ほぼ1時間を見計らって脱気口35の真空ポンプ353を運転し、脱気パルプ351を開とし、フィルタ352を介して脱気する。すなわち脱気をしながら主ブレード22は混合物10を押圧摺動し、粉状物質に対するイオン導電性ポリマー又はその原料のウェッティングと浸透分散が促進される。ここでイオン導電性ポリマー又はその原料に粉状物質に対する分散促進用の低沸点溶媒を添加した場合には、連続的に高真空のプロアで吸引脱気するとイオン導電性ポリマー又はその原料の濃度・粘度が高まり、分散が進みにくくなるので注意を要する。

【0056】

脱気運転約1時間後の浸透分散がほぼ70%に達した頃、今度はディスパーブレードを2800RPMで回転し、分散の促進を計る。

【0057】

<チ>集電材への塗布

押圧摺動されペースト状になった押圧摺動物は、集電材の表面に薄く塗布される。塗布した後、溶媒は飛び出し、乾燥し、電極構造体を得られる。押圧摺動物を集電材に塗布する装置は、ドクターナイフアプリーケータなどがある。

【0058】

塗布した押圧摺動物を集電材に押しつけて更に密着させると良い。密着するに

は、例えば、図5のような密着装置4で行う。圧力ローラ41の間に押圧摺動物を塗布した集電材からなる電極構造物1を挟み、バックアップローラ42に圧力装置43で圧力を付与して回転することにより、押圧摺動物を集電材に密着することができる。

【0059】

以下、リチウムイオン2次電池の実施例を説明する。

【0060】

<イ>正電極構造体の作製例（実施例1）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 の9.1重量部と、粉状導電物質である平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A1）0.546重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料（A1）は混合物であり、その組成と混合比を表1に示す。

【0061】

【表1】

イオン導電性ポリマー原料（A1）

物質名	混合比（重量部）
三官能性（プロピレングリコール・エチレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業(株)製)	8.36
二官能性ポリオール of 1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒 NC-IM (三共エアプロダクツ(株)製)	0.03
合計	10

【0062】

イオン導電性ポリマー原料（A1）を添加した押圧摺動物は、押圧摺動混練装置内で5時間、押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.254重量部を加えて、押圧摺動混練装置内で5分間攪拌した。押圧摺動物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーター

で流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた正電極の電極構造体の厚さは、80 μm であった。

【0063】

<ロ>正電極構造体の作製例（実施例2）

粉状電極活物質である平均粒径5 μm の LiCoO_2 の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.6重量部及び平均粒径4 μm の黒鉛粉末0.2重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A1）を1.172重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。これらの混合物は押圧摺動混練装置内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.548重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリアレーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μm であった。

【0064】

<ハ>正電極構造体の作製例（実施例3）

粉状電極活物質である平均粒径5 μm の LiCoO_2 の9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A1）を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、7時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.159重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリアレーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μm であった。

【0065】

<ニ>正電極構造体の作製例（実施例4）

粉状電極活物質である平均粒径5 μm の LiCoO_2 の9.1重量部と粉状導電物質である平均粒径4 μm の黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置（容積3

00cc) に投入し、20分間押圧撹動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料(A2)を2.0重量部とアセトニトリル3.0重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料(A2)は混合物であり、その組成と混合比を表2に示す。

【0066】

【表2】

イオン導電性ポリマー原料 (A2)

物質名	混合比 (重量部)
シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化 ポリビニルアルコール	0.625
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量 468)	3.125
トリメチロールプロパントリメタクリレート	6.25
合計	10

【0067】

イオン導電性ポリマー原料(A2)を添加した押圧撹動物は押圧撹動混練装置(容積300cc)内で5時間押圧撹動した。押圧撹動物はペースト状を呈した。押圧撹動物に2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.01重量部をエチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DEC) = (1/1) volの液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さらに5分間押圧撹動した。押圧撹動物を取り出し、厚さ20 μ mのアルミニウム箔上に移して100 μ mギャップのドクターナイフアプリケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で3時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μ mであった。

【0068】

<ホ>負電極構造体の作製例(実施例5)

粉状電極活物質である平均粒径5 μ mの黒鉛粉末9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料(A1)を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧撹動混練装置(容積300cc)に投入し、7時押圧撹動した。押圧撹動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200(NPU社製)0.159重量部を加えて5分間押圧撹動した。押圧撹動物を取り出し、厚さ2

0 μ m の銅箔上に移して 100 μ m ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80℃ で 1 時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μ m であった。

【0069】

＜ヘ＞負電極構造体の作製例（実施例 6）

粉状電極活物質である平均粒径 5 μ m の黒鉛粉末 9.1 重量部とイオン導電性ポリマー原料（A2）を 0.2 重量部とアセトニトリル 3.0 重量部を押圧摺動混練装置（容積 300 cc）に投入し、5 時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に 2, 2'-アソビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.01 重量部をエチレンカーボネート（EC）／ジエチレンカーボネート（DEC）が容量比で 1：1 の液体電解質を 0.5 重量部に溶解した溶液を添加し、さらに 5 分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ 20 μ m の銅箔上に移して 100 μ m ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80℃ で 3 時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μ m であった。

【0070】

＜ト＞電極構造体の分析

図 8 に何も処理していない平均粒径 5 μ m の LiCoO_2 の電子顕微鏡写真を示す。図 8 では LiCoO_2 の結合粒の角部が角張って明瞭に映し出されている。図 9 の電子顕微鏡写真は、実施例 3 で得られた正電極構造体の電子顕微鏡写真である。図 9 では LiCoO_2 の結合粒の角がなだらかなり、皮膜で覆われているように映し出されている。このように、図 8 の LiCoO_2 と比較すると、図 9 の LiCoO_2 粒子はイオン導電性ポリマーの皮膜で均一に覆われていることが判る。

【0071】

また、図 10 は、実施例 3 で得られた正電極構造体の表面をエレクトロプローブ・マイクロアナライザー（Shimadzu、EPMA-8705 Electron probe micro analyzer）を用いて測定した 2 次電子画像である。図 10 の粒子は、角部がなめらかで被覆で覆われているように

映し出されている。

【0072】

＜チ＞正電極構造体の比較例（比較例1）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 の 9.0 重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック 0.8 重量部及び平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末 0.2 重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を 0.5 重量部が溶解した n -メチルピロリドン 11.5 重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8 時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。その後、加熱して n -メチルピロリドンを蒸発させた。得られた電極の厚さは、 $80\mu\text{m}$ であつた。

【0073】

＜リ＞負電極構造体の比較例（比較例2）

粉状電極活物質である平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末 9.5 重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を 0.5 重量部が溶解した n -メチルピロリドン 25.5 重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8 時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。その後、加熱して n -メチルピロリドンを蒸発させた。得られた電極の厚さは、 $80\mu\text{m}$ であつた。

【0074】

＜ヌ＞充放電試験

実施例および比較例で作製した正電極構造体を用いて、リチウムイオン 2 次電池の試験電池を作製した。正電極、負電極共に電極面積 4cm^2 に切り出した。正電極と負電極間に全固体高分子電解質（全ポリマー）、高分子ゲル電解質（ポリマーゲル）、液体電解質（液体）とセパレーターを挟み込んで、試験電池とした。それぞれの電解質に含まれるリチウム塩（支持電解塩）の濃度は 1M となるようにした。この電池を電極面積 1cm^2 当たり、 0.3mA で 4.1V まで充電し、15 分の休止の後、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ で 2.7V まで放電した。この

充放電サイクルが 2 回達成できた組み合わせを充放電可能とみなし、表 3 に示した。表 4 に表 3 に記載した電解質の内容を示す。

【0 0 7 5】

【表 3】

充放電試験結果

N o	正極	負極	電解質	充放電試験
1	実施例1	実施例5	AP1	可能
2	実施例1	実施例5	AP2	可能
3	実施例1	実施例5	AP3	可能
4	実施例1	実施例5	AP4	可能
5	実施例1	実施例5	PG1	可能
6	実施例1	実施例5	PG2	可能
7	実施例1	実施例5	L1	可能
8	実施例2	実施例5	AP3	可能
9	実施例2	実施例6	PG2	可能
10	実施例4	実施例5	AP3	可能
11	実施例4	実施例6	PG2	可能
12	比較例1	比較例2	AP1	充放電できず
13	比較例1	比較例2	AP2	充放電できず
14	比較例1	比較例2	AP3	充放電できず
15	比較例1	比較例2	AP4	充放電できず
16	比較例1	比較例2	PG1	充放電できず
17	比較例1	比較例2	PG2	充放電できず
18	比較例1	比較例2	L1	可能

【0 0 7 6】

【表 4】

試験に使用した電解質

記号	種別	組成物	厚さ
AP1	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース (例えば特開平8-225626記載)	100 μ m
AP2	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロースとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特開平8-225626記載)	100 μ m
AP3	全ポリマー	高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 μ m
AP4	全ポリマー	シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール (例えば特願平11-78086記載)	100 μ m
PG1	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有するシアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特願平11-78087記載)	100 μ m
PG2	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有する高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 μ m
L1	液体	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol 溶液をポリエチレン製セパレーターに含浸	23 μ m

【0077】

実施例と比較例の充放電試験において、本発明の正電極と負電極を使用した試験電池は充放電試験が可能であったが、比較例の電極を使用し、固体又はゲル状の電解質を使用した試験電池では、充放電はできず、液体の電解質を使用した試験電池で充放電ができた。

【0078】

【発明の効果】

本発明は、次のような効果を得ることができる。

<イ>イオンとの電気の電動効率の良い電極を得ることができる。

<ロ>また、安全性の高い電極を得ることができる。

<ハ>また、安全性の高い 2 次電池を得ることができる。

<ニ>また、電解液を使用しない 2 次電池又は蓄電器を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 イオンを供給する電極活物質を有する電極構造体の作製図

【図 2】 イオンとの間で電気を移動する導電物質を有する電極構造体の作製図

【図 3】 2 次電池の模式図

【図 4】 押圧摺動混練装置の説明図

【図 5】 密着装置の説明図

【図 8】 何も処理していない LiCoO_2 の電子顕微鏡の写真

【図 9】 実施例 3 で得られた正電極構造体の電子顕微鏡の写真

【図 10】 実施例 3 で得られた正電極構造体の 2 次電子画像の写真

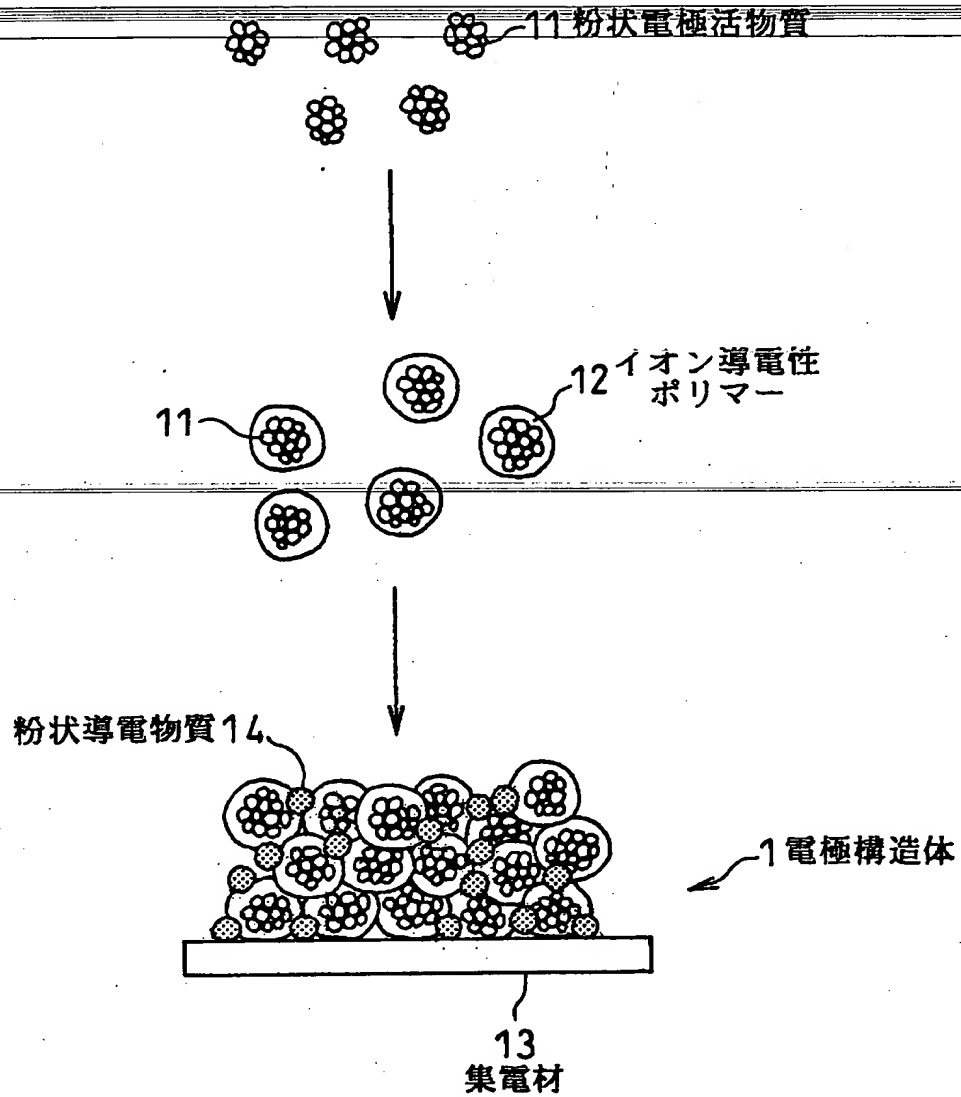
【図 11】 従来の 2 次電池の正電極の電極構造体の作製図

【図 12】 従来の 2 次電池の負電極の電極構造体の作製図

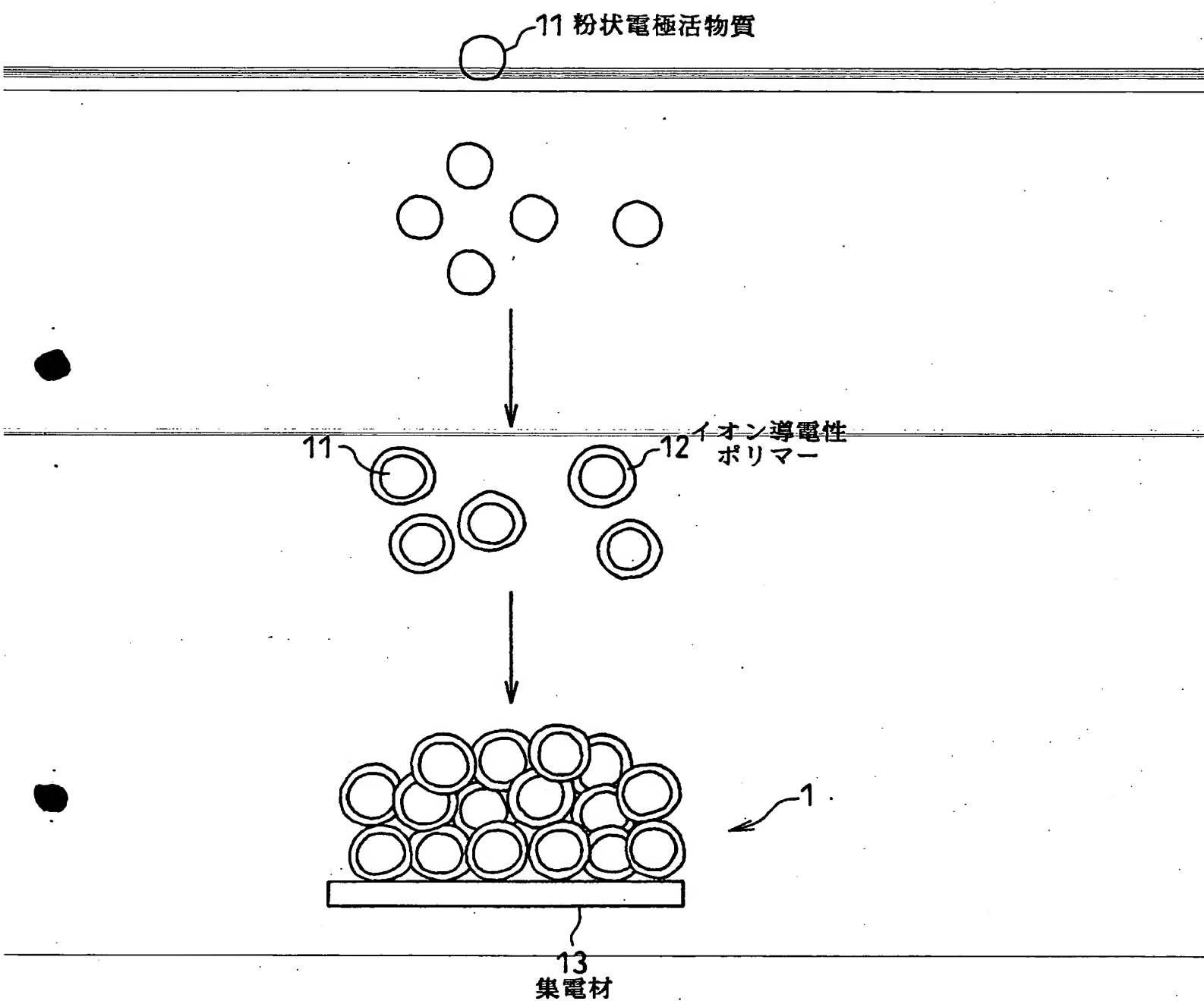
【図 13】 従来の 2 次電池の模式図

【書類名】 図面

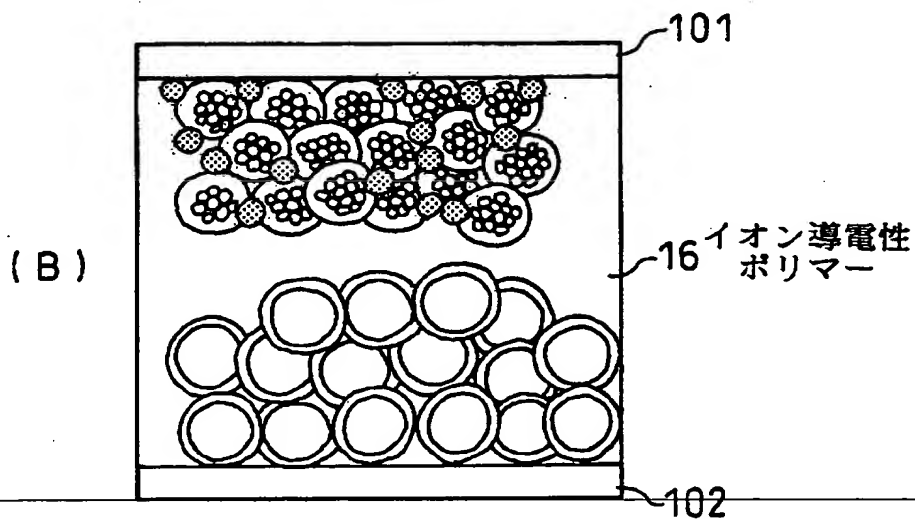
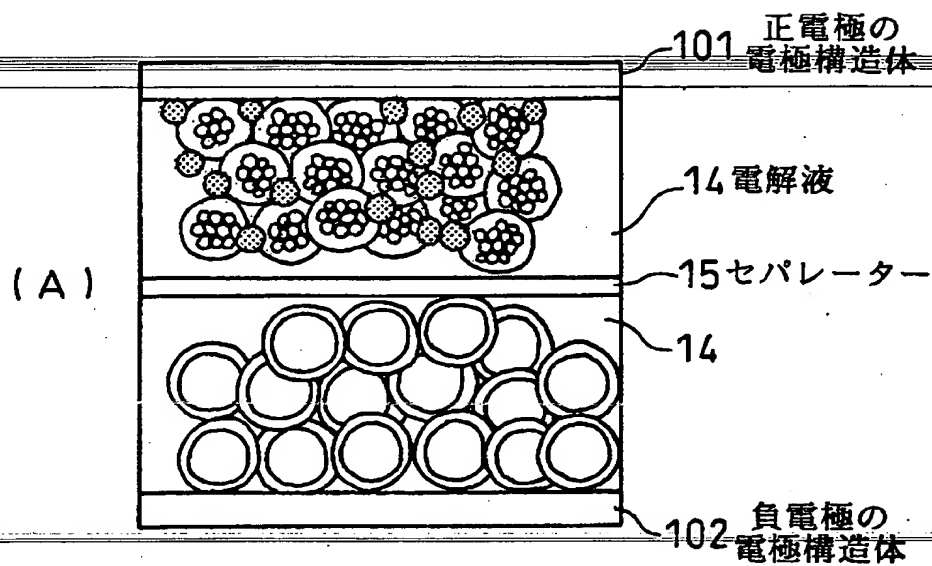
【図 1】



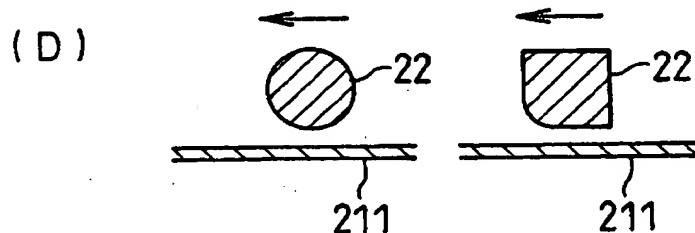
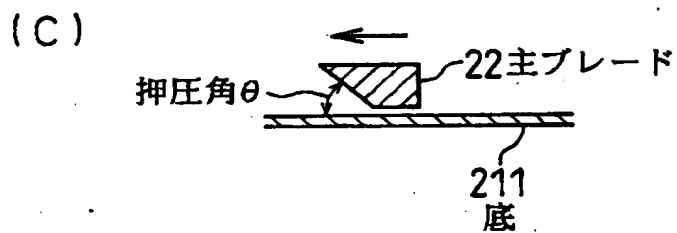
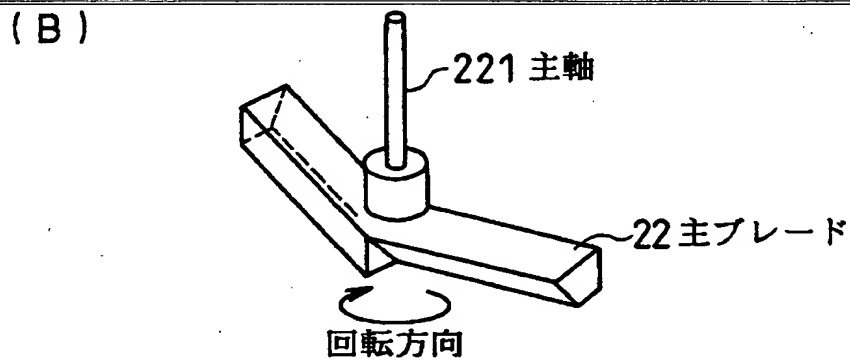
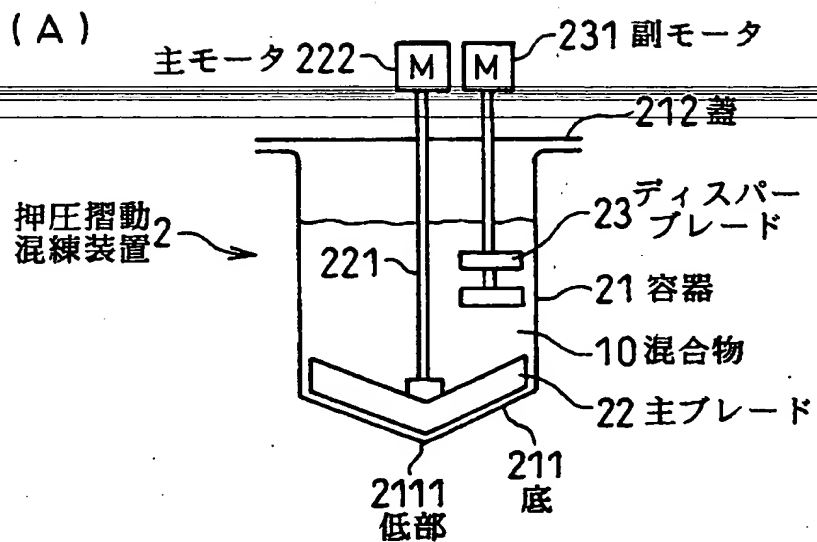
【図 2】



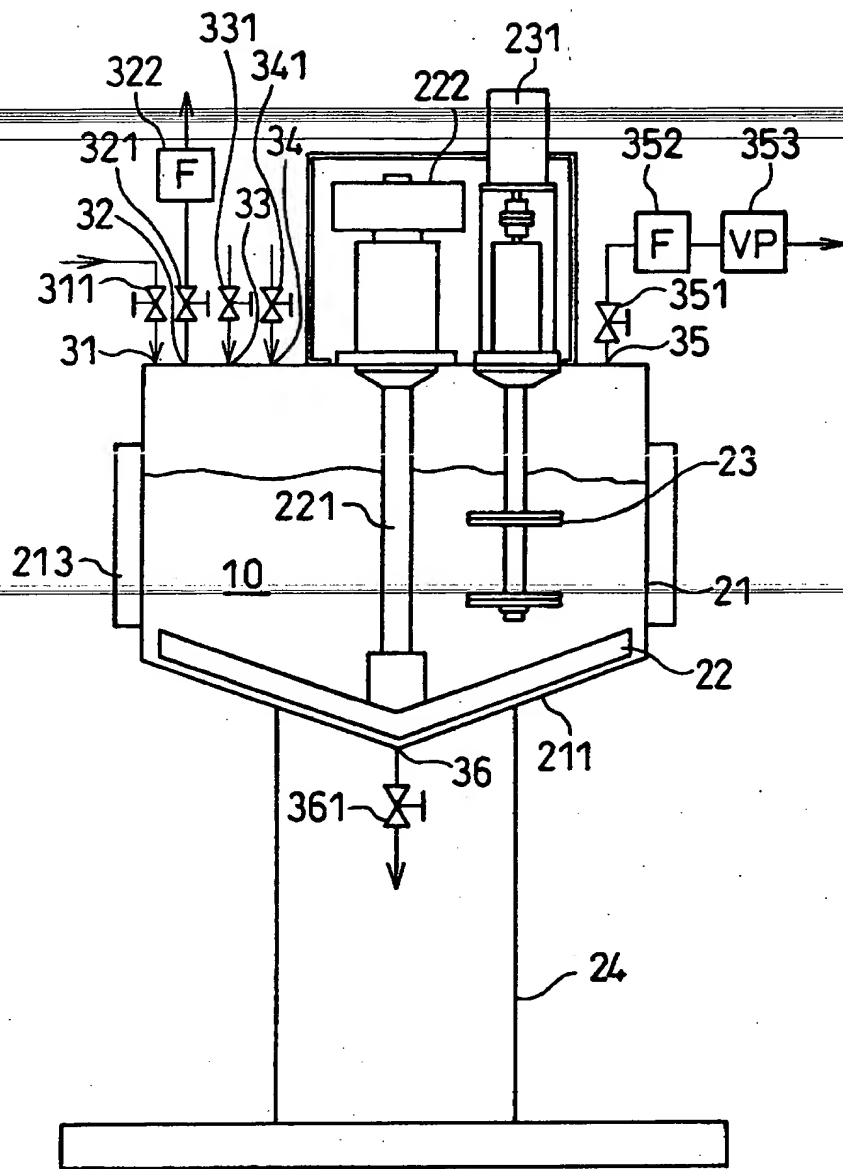
【図 3】



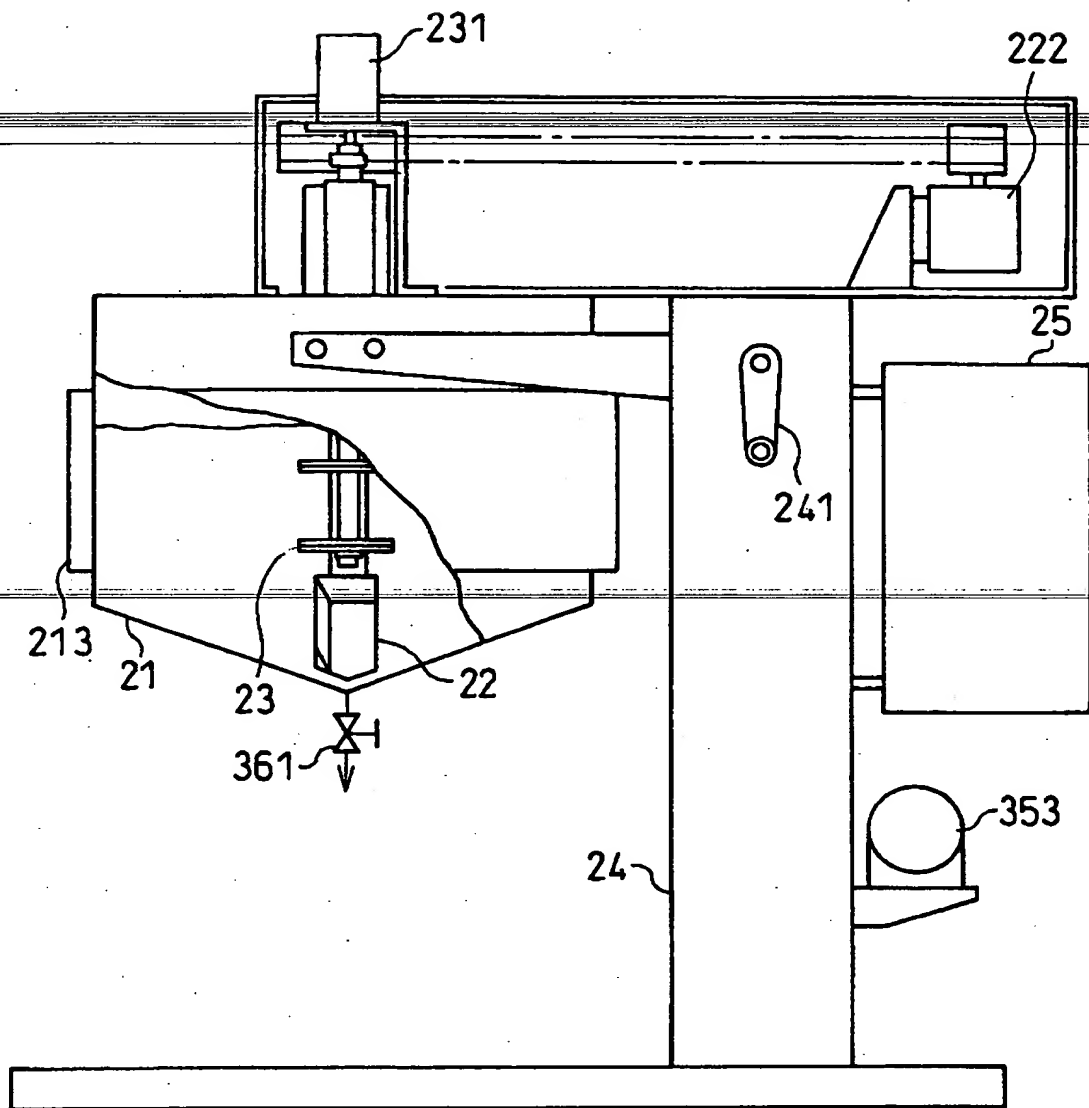
【図 4】



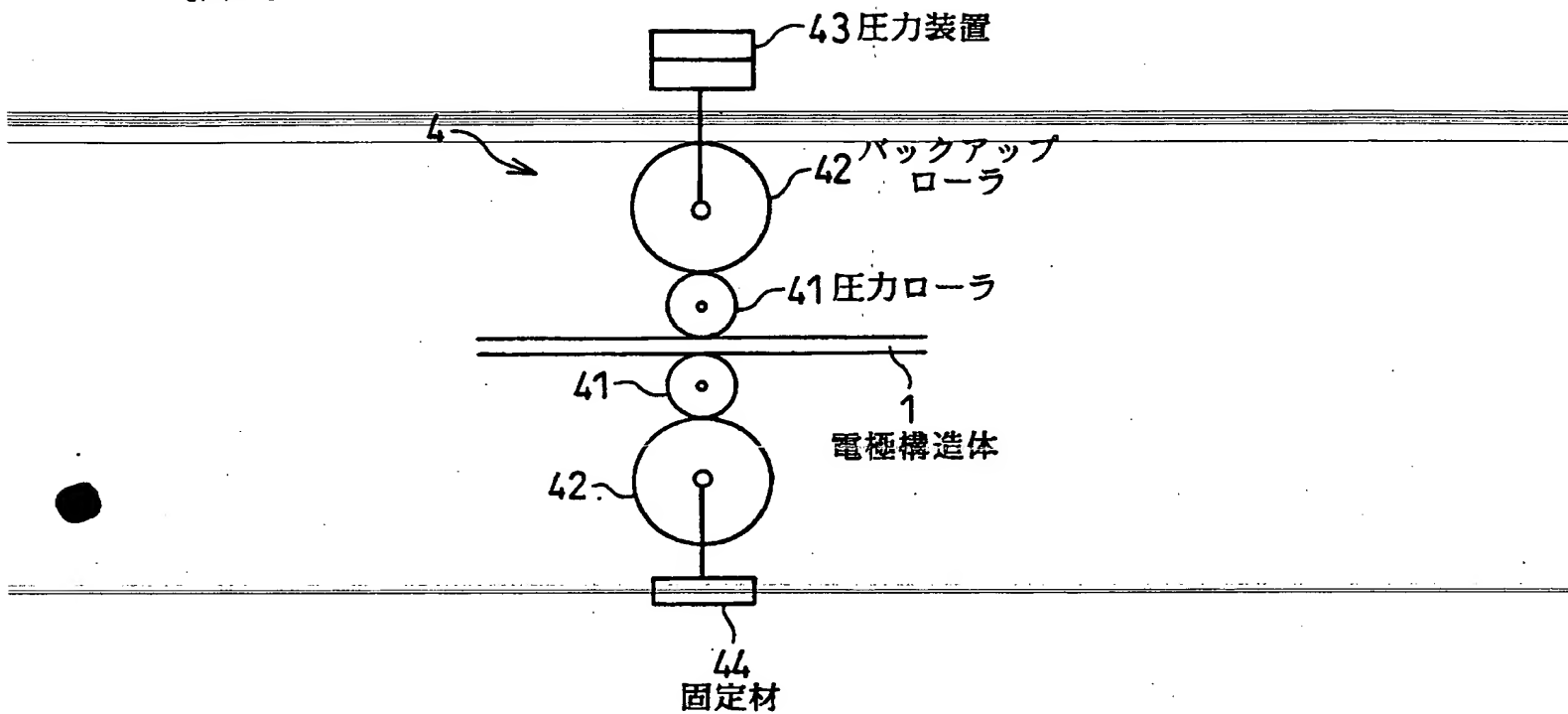
【図 5】



【図 6】

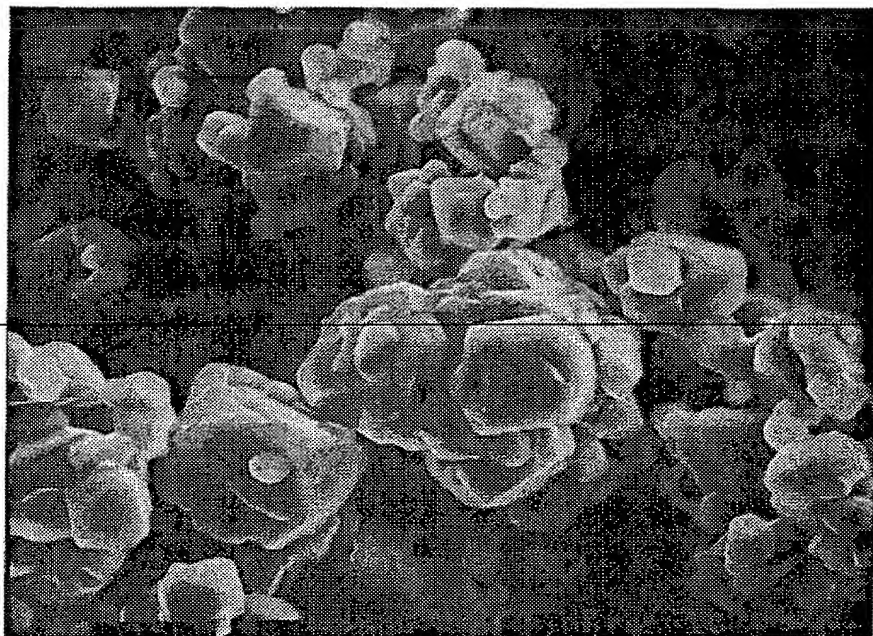


【図 7】



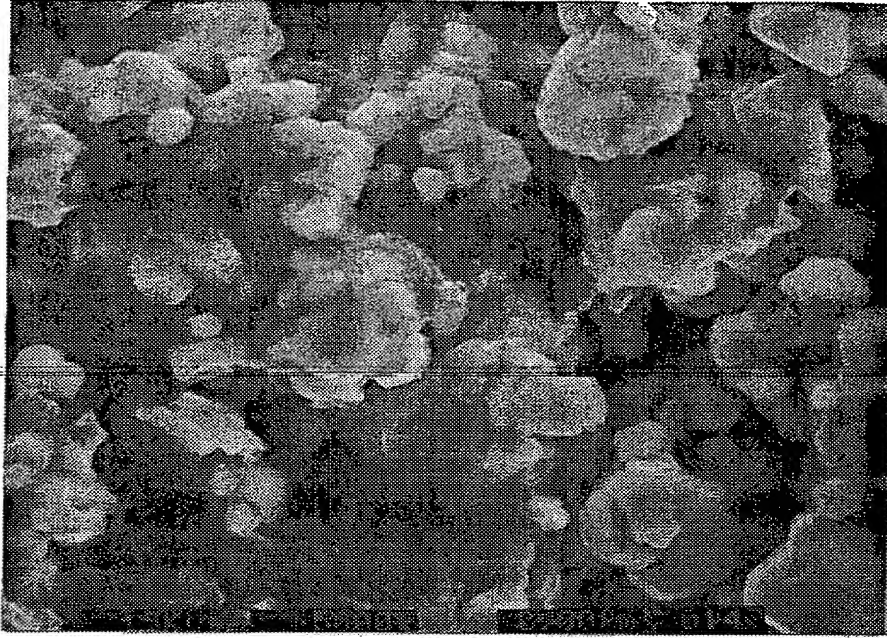
【図 8】

図面代用写真



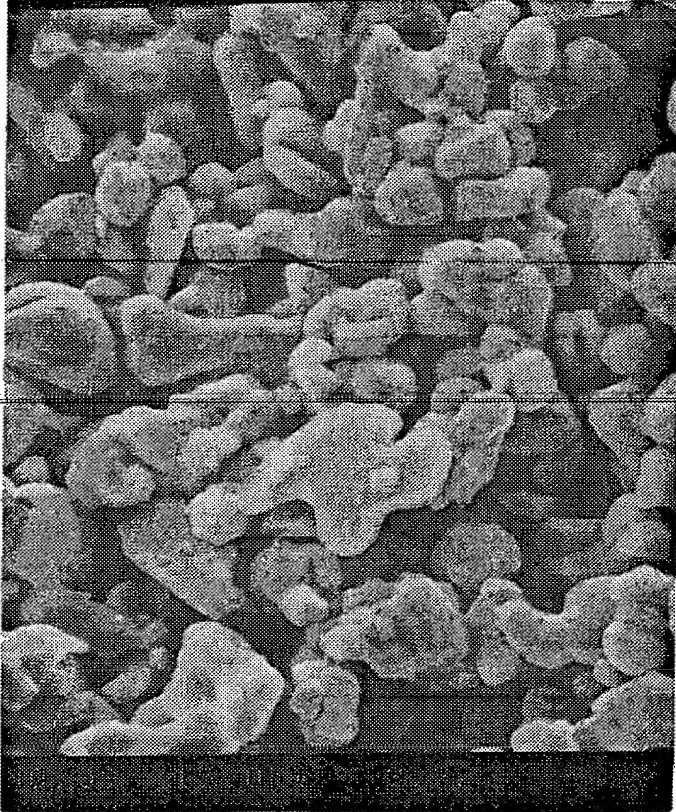
【図 9】

図面代用写真

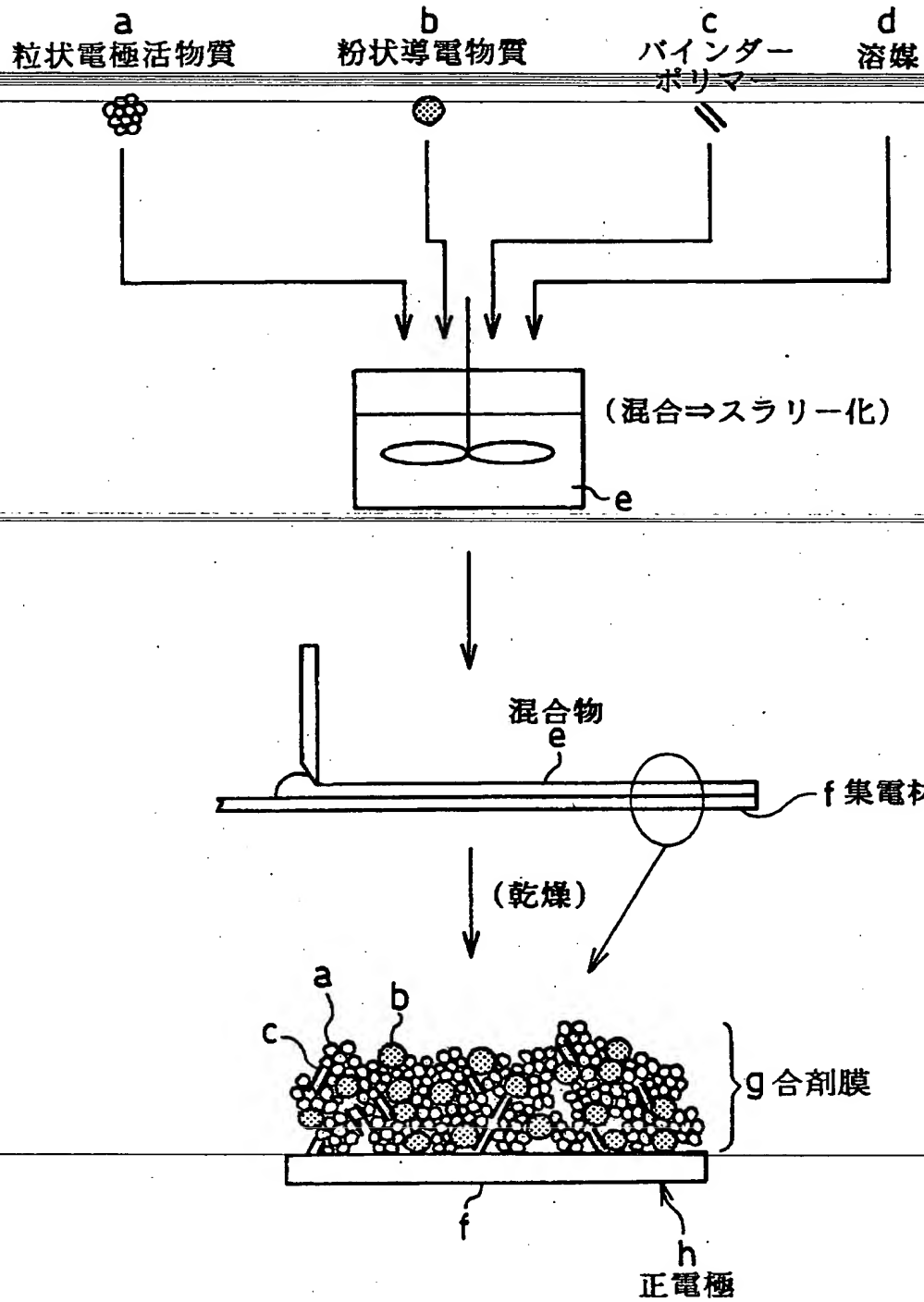


【図 1 0】

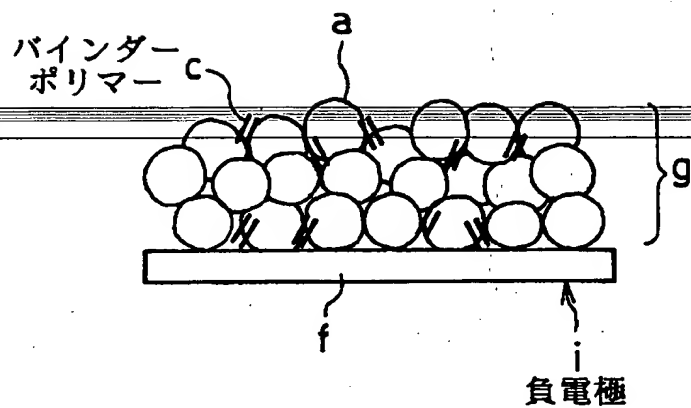
図面代用写真



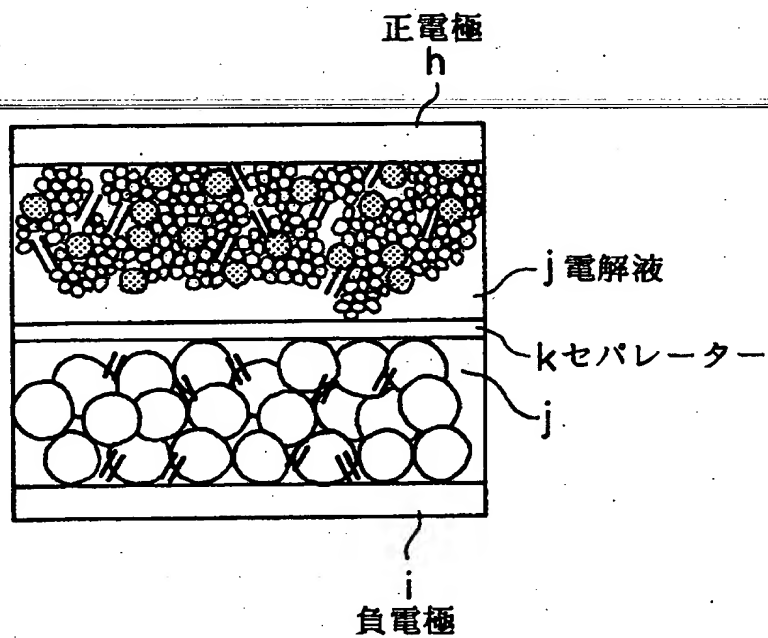
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】安全性の高い電極や 2 次電池、又は電解液を使用しない 2 次電池を提供すること。

【構成】イオン導電性ポリマー 1 2 で被着した粉状電極活物質 1 1 を集電材 1 3 に付着した電極構造体 1、及びそれらを使用した 2 次電池、及びそれらの製造方法。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書
 【整理番号】 990-703
 【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第262502号
 【補正をする者】
 【識別番号】 000004374
 【氏名又は名称】 日清紡績株式会社
 【補正をする者】
 【識別番号】 000000147
 【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100082418
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山口 朔生

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明者
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】

 【発明者】

 【住所又は居所】 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会
 社 東京研究センター内

 【氏名】 佐藤貴哉

 【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区紀尾井町4-13 シーアイテクノセー
 ルス株式会社内

 【氏名】 清水達夫

 【その他】 (1) 発明者の清水達夫氏の住所表記を「東京都千代田

区紀尾井町4-13シーアイテクノセールス株式会社内
」と、するところを「東京都千代田区紀尾井町4-13
伊藤忠テクノセール株式会社内」と、誤記してしまいま
した。 (2) 誤記理由 本出願人から当代理人への
発明者の住所に関する情報が、誤って伝達されたためで
す。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第262502号
受付番号	59900938470
書類名	手続補正書
担当官	高瀬 清士 7493
作成日	平成11年10月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 9月27日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

氏 名 日清紡績株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000147]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

氏 名 伊藤忠商事株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)